

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/018177 A1

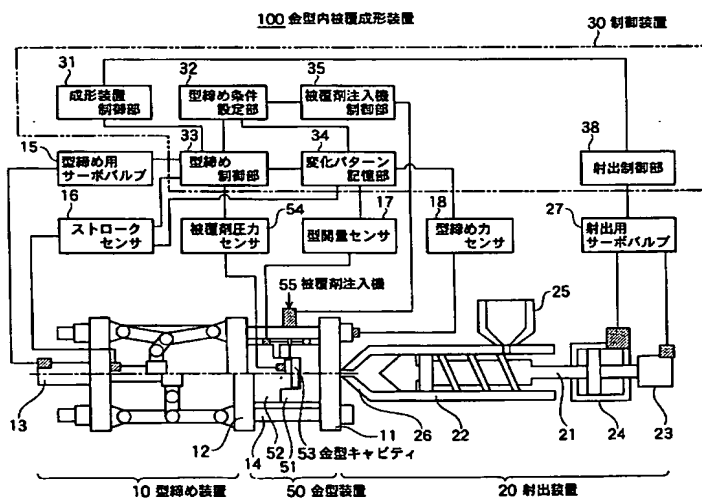
- (51) 国際特許分類: B29C 45/16, C08J 7/04  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010568  
(22) 国際出願日: 2003年8月21日 (21.08.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-244160 2002年8月23日 (23.08.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP). 大日本塗料株式会社 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒554-0012 大阪府大阪市此花区西九条六丁目1番124号 Osaka (JP). 宇部興産機械株式会社 (UBE MACHINERY CORPORATION, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串字沖の山1980番地 Yamaguchi (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 美濃田 武 (MIN-ODA, Takeshi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-30 三井住友ポリオレフィン株式会社内 Chiba (JP). 松田 裕一 (MATSUDA, Yuichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-30 三井住友ポリオレフィン株式会社内 Chiba (JP). 依田 馨 (YORITA, Kaoru) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-30 三井住友ポリオレフィン株式会社内 Chiba (JP). 米持建司 (YONEMOCHI, Kenji) [JP/JP]; 〒485-8516 愛知県小牧市三ッ渚西の門878 大日本塗料株式会社内 Aichi (JP). 大田 賢治 (OTA, Kenji) [JP/JP]; 〒485-8516 愛知県小牧市三ッ渚西の門878 大日本塗料株式会社内 Aichi (JP). 岡原 悦雄 (OKAHARA, Etsuo) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串字沖の山1980番地 宇部興産機械株式会社内 Yamaguchi (JP). 荒井 俊夫 (ARAI, Toshio) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串字沖の山1980番地 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

[続葉有]

(54) Title: MOLDED OBJECT OBTAINED BY IN-MOLD COATING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 金型内被覆成形体およびその製造方法



10...CLAMPING APPARATUS  
15...SERVO VALVE FOR CLAMPING  
16...STROKE SENSOR  
17...MOLD OPENING SENSOR  
18...CLAMPING FORCE SENSOR  
20...INJECTION APPARATUS  
27...SERVO VALVE FOR INJECTION  
30...CONTROL APPARATUS  
31...MOLDING APPARATUS CONTROL UNIT

32...CLAMPING CONDITION-SETTING UNIT  
33...CLAMPING CONTROL UNIT  
34...MODIFICATION PATTERN MEMORY UNIT  
35...COATING-AGENT INJECTOR CONTROL UNIT  
38...INJECTION CONTROL UNIT  
50...MOLD APPARATUS  
53...MOLD CAVITY  
54...COATING-AGENT PRESSURE SENSOR  
55...COATING-AGENT INJECTOR  
100...IN-MOLD COATING/MOLDING APPARATUS

(57) Abstract: A molded object obtained by in-mold coating which comprises a molding formed from a hydroxylated polypropylene resin composition (A) and a coating layer with which the surface of the molding is coated and which has been formed from a coating composition (B) for in-mold coating. The composition (A) comprises a polypropylene resin (i) and an additive rubber (ii) and optionally contains other polymer (iii), the total hydroxy number of the ingredients (i), (ii), and (iii) being a specific value. In the composition (A), the rubber ingredient is contained in a specific amount. The coating composition (B) comprises, in a specific proportion, a vehicle ingredient comprising in a specific proportion an oligomer having at least two (meth)acrylate groups and an ethylenic monomer copolymerizable with the oligomer, a (meth)acrylic-modified chlorinated polyolefin having a specific chlorine content, an organic peroxide polymerization initiator, and a polyisocyanate compound. The molded object is produced by injection molding, injection compression molding, or injection press molding.

[続葉有]



(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明に係る金型内被覆成形体は、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) からなる成形物表面が金型内被覆用塗料組成物 (B) で被覆されてなる。該組成物 (A) を構成するポリプロピレン樹脂 (i) と添加ゴム (i i) と任意に添加される他の高分子化合物 (i i i) との総水酸基価は特定の値である。該組成物 (A) 中のゴム成分含量は特定割合である。該塗料組成物 (B) は少なくとも2個の (メタ) アクリレート基を有するオリゴマー及び該オリゴマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを特定割合で含むビヒクル成分と、特定の塩素含有率の (メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィンと、有機過酸化物重合開始剤と、ポリイソシアネート化合物とを特定割合で含有している。本発明に係る金型内被覆成形体は、射出成形法、射出圧縮成形法又は射出プレス成形法により製造される。

## 明 細 書

## 金型内被覆成形体およびその製造方法

## 5 技 術 分 野

本発明は、金型内被覆成形体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、熱可塑性樹脂材料を射出成形法、射出圧縮成形法あるいは射出プレス成形法等により金型内で成形し、得られた成形物の表面と金型キャビティ面との間に金型内被覆用塗料を注入し、この塗料を金型内で硬化させて樹脂成形物の表面に塗料が密着した一体成形品を製造する、いわゆる金型内被覆成形方法（インモールドコーティング方法）により得られる金型内被覆成形体、およびその製造方法に関する。

## 背 景 技 術

自動車、家電、建材等に使用される樹脂成形品に装飾性等の付加価値を付けたり、あるいは耐候性を高めて製品の長寿命化を計ることを目的として、成形品の表面に塗装を施すことは従来から広く行われている。このような塗装方法としては、スプレー塗装法が一般的であるが、近年環境問題に強い関心が寄せられる中、各種工場からの有害有機物質の大気放出が厳しく制限される傾向にあることや、従業員の健康保護を重視する観点からスプレー塗装に代わる技術の開発が急務となっている。こうした中、金型内で成形した樹脂成型品の表面と金型のキャビティ面との間に塗料を注入した後、塗料を金型内で硬化させて樹脂成形品表面に塗膜が密着した一体

成形品を製造する金型内被覆成形方法（インモールドコーティング。以下「IMC」という。）が注目を集めている。このIMCは、表面に塗膜を密着させることによる成形品表面の品質向上ばかりでなく、塗装工程の短縮化によるコストダウンにも大きく寄与すると期待されている。

- 5 熱可塑性樹脂の金型内被覆成形に用いられる塗料は、熱硬化性樹脂用の塗料よりも低温で硬化する硬化特性が求められること等の理由から、塗膜の外観、密着性等を兼ね備えた塗料の開発が一般に難しく、金型内被覆成形方法に用いられる塗料として既に開発されているのは、熱硬化性樹脂用、およびABS樹脂、ナイロン等の一部の熱可塑性樹脂用の塗料に限定され
- 10 ている。このため、金型内被覆成形方法に適用できる合成樹脂の種類は熱硬化性樹脂あるいはABS、ナイロン等の一部の熱可塑性樹脂に限定されているのが現状である。さらに、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂のようなオレフィン系樹脂に対して十分な密着性を有する塗料を開発することは樹脂の構造上技術的に極めて困難であると考えられていた。
- 15 また、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂のようなオレフィン系樹脂は樹脂の構造上一般的なスプレー塗装においても塗料は密着困難なので、プライマー等の中間層を樹脂表面に塗布した後、塗布したプライマー表面に塗料を塗布する方法を採っている。よって、IMCのような一液塗布の金型内被覆成形方法で十分な塗膜密着性を有するポリプロピレン系樹脂組
- 20 成物を開発するのは技術的に極めて困難であると考えられていた。

そのためポリオレフィン系樹脂に金型内被覆成形方法を実施するために、特開2001-170964号公報に記載されているように、ポリオレフィン系樹脂表面に、塗料との密着性の良好な表皮材を貼り合わせ成形を行

ない、表皮材表面と金型キャビティ面との間に塗料を注入してポリオレフィン系樹脂表面に表皮材を介して塗膜が一体的に形成された成形品を得る方法が開示されている。

このような状況下で、本発明者らは、鋭意研究した結果、(メタ)アクリレート基を有するオリゴマーと、そのオリゴマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとからなるビヒクル成分に、塩素を特定量含有するアクリル変性塩素化ポリオレフィン、有機過酸化物、ポリイソシアネートを特定割合で含有させた金型内被覆用塗料、および特定の水酸基価を有し、かつ、ゴム成分を特定量含有させた水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物を使用することにより、ポリオレフィン系樹脂であるポリプロピレン系樹脂組成物の成形物表面に上記被覆用塗料が密着力の良好な状態で一体的に形成された金型内被覆成形体を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

## 15 発明の目的

本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、ポリオレフィン系樹脂であるポリプロピレン系樹脂組成物の成形物表面に金型内被覆用塗料が密着力の良好な状態で一体的に形成された金型内被覆成形体およびその金型内被覆成形体の製造方法を提供することを目的としている。

## 発明の開示

本発明に係る金型内被覆成形体は、

水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物(A)からなる成形物の表面が、  
金型内被覆用塗料組成物(B)で被覆された成形体であって、

該水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を構成するポリプロピ  
レン樹脂(i)と、添加ゴム(ii)と、任意に添加される該ポリプロピレ  
ン樹脂(i)および該添加ゴム(ii)以外的高分子化合物(iii)との総水  
5 酸基価が1~40(KOH mg/g)であり、

該水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物(A)におけるゴム成分含有  
量(添加ゴム(ii)量と、ポリプロピレン樹脂(i)成分および任意に添  
加される前記高分子化合物(iii)の23℃n-デカン可溶分量との合計量)  
10 が、ゴム成分とゴム成分以外の樹脂成分との合計含有量を100質量%と  
した場合に、15~80質量%であり、

該金型内被覆用塗料組成物(B)が、

少なくとも2個の(メタ)アクリレート基を有するオリゴマー10~7  
0質量%と、該オリゴマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマー90  
15 ~30質量%とからなるビヒクル成分(a)100質量部に対して、

塩素含有率が2~40質量%である(メタ)アクリル変性塩素化ポリオ  
レフィン(b)5~35質量部、

有機過酸化物重合開始剤(c)0.5~5質量部、および

ポリイソシアネート化合物(d)2~20質量部

20 を含有していることを特徴としている。

前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物(A)としては、水酸基含  
有ポリプロピレン系樹脂成分を含有しているポリプロピレン系樹脂組成物  
が好ましい。

前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）中の添加ゴム（ii）がエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であることが好ましい。

前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）は、無機充填材を含有していてもよい。

5 本発明に係る金型内被覆成形体の第1の製造方法は、

前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）中のポリプロピレン系樹脂成分の融点以下で、前記金型内被覆用塗料組成物（B）が硬化する温度以上に金型温度を保持した固定金型と移動金型とからなる金型を所定の型締め圧にて保持した状態で、金型キャビティ内に該樹脂組成物（A）  
10 の溶融物を射出し、所定時間保圧をかけて該溶融物を該塗料組成物（B）の流動圧力に耐えうる程度に冷却固化させた後、金型をわずかに開いて、得られた成形物と金型キャビティ面との間に空間を形成させ、該空間内に該塗料組成物（B）を注入し、再度型締め圧を上げて型締めを行なった状態で保持し、該塗料組成物（B）が硬化した後に成形体を取り出すことを  
15 特徴としている。

本発明に係る金型内被覆成形体の第2の製造方法は、

前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）中のポリプロピレン系樹脂成分の融点以下で、前記金型内被覆用塗料組成物（B）が硬化する温度以上に金型温度を保持した固定金型と移動金型とからなる金型を所定の一次型締め圧にて保持した状態で、金型キャビティ内に該樹脂組成物  
20 （A）の溶融物を射出し、射出中または射出完了後に型締め力を二次型締め力まで上げ、所定時間保持して該溶融物を該塗料組成物（B）の流動圧力に耐えうる程度に冷却固化させた後、金型をわずかに開いて、得られた

成形物と金型キャビティ面との間に空間を形成させ、該空間内に該塗料組成物（B）を注入し、再度型締め圧を上げて型締めを行なった状態で保持し、該塗料組成物（B）が硬化した後に成形体を取り出すことを特徴としている。

5 本発明に係る金型内被覆成形体の第3の製造方法は、

前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）中のポリプロピレン系樹脂成分の融点以下で、前記金型内被覆用塗料組成物（B）が硬化する温度以上に金型温度を保持した固定金型と移動金型とからなる金型を所定量開いた状態で、金型キャビティ内に該樹脂組成物（A）の熔融物を射出  
10 し、射出中または射出完了後に型締め力を所定型締め力まで上げ、所定時間保持して該熔融物を該塗料組成物（B）の流動圧力に耐えうる程度に冷却固化させた後、次いで金型をわずかに開いて、得られた成形物と金型キャビティ面との間に空間を形成させ、該空間内に該塗料組成物（B）を注入し、再度型締め圧を上げて型締めを行なった状態で保持し、該塗料組成  
15 物（B）が硬化した後に成形体を取り出すことを特徴としている。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る金型内被覆成形体の製造方法で用いられる金型内被覆成形装置の全体構成を示した説明図である。図中の符号10は型締め  
20 装置、11は固定盤、12は可動盤、13は型締めシリンダ、14はタイロッド、15は型締め用サーボバルブ、16はストロークセンサ、17は型開量センサ、18は型締め力センサ、20は射出装置、21はスクリュウ、22はバレル、23は油圧モータ、24は射出シリンダ、25はホッ



パ、26はノズル、27は射出用サーボバルブ、30は制御装置、31は成形装置制御部、32は型締め条件設定部、33は型締め制御部、34は変化パターン記憶部、35は注入機制御部、38は射出制御部、50は金型装置、51は固定金型、52は可動金型、53は金型キャビティ、54は被覆剤圧力センサ、55は被覆剤（塗料）注入機、100は金型内被覆成形装置を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る金型内被覆成形体およびその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係る金型内被覆成形体は、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）からなる成形物と、その表面に形成された金型内被覆用塗料組成物（B）の被膜とからなっている。

まず、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）について説明する。

#### 15                    水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）

本発明で用いられる水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）は、ポリプロピレン樹脂（i）、添加ゴム（ii）、および必要に応じて添加される他の高分子化合物（iii）、無機充填材、着色顔料等の各種添加剤から構成される組成物であって、前記ポリプロピレン樹脂（i）、添加ゴム（ii）および他の高分子化合物（iii）の少なくとも一つの成分が水酸基を有している。

すなわち、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）は、ポリプロピレン樹脂（i）と、添加ゴム（ii）と、必要に応じて添加される他の高

分子化合物 (iii) の熱可塑性成分と、必要に応じて添加される無機充填材 (たとえばタルク) 等の無機成分とから構成される。つまり、樹脂成分とゴム成分と必要に応じて添加される無機充填材 (たとえばタルク) 等の無機成分とを含有している。ここにおけるゴム成分とは、熱可塑性成分に含まれる添加したゴムと、ポリプロピレン樹脂 (i) および高分子化合物 (iii) 中の 23℃での n-デカン可溶分量との合計である。また、樹脂成分とは、熱可塑性成分からゴム成分を除いた残りの成分である。

ポリプロピレン樹脂 (i) としては、プロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマー、プロピレンランダムコポリマー、これら在水酸基を含む化合物等で変性した成分、および水酸基含有プロピレンホモポリマー、水酸基含有プロピレンブロックコポリマー、水酸基含有プロピレンランダムコポリマーが挙げられる。

また、添加ゴム (ii) としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、スチレン系ゴム等の熱可塑性ゴムが挙げられる。

任意に添加する高分子化合物 (iii) としては、ポリエチレン等の熱可塑性の高分子化合物や、水酸基を含む化合物で変性した熱可塑性の高分子化合物等が挙げられる。

本発明で用いられる水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) は、ポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii)、さらに必要に応じて添加される他の高分子化合物 (iii)、無機充填材、着色顔料等の各種添加剤から構成される組成物であって、前記ポリプロピレン樹脂 (i)、添加ゴムおよび他の高分子化合物 (iii) の少なくとも 1 つの成分が水酸基を有しており、ポリプロピレン樹脂 (i)、添加ゴム (ii)、および必要に応じて添加

された他の高分子化合物 (iii) の熱可塑性成分の合計量を 100 質量%とした場合のゴム成分含有量が 15～80 質量%である。

ポリプロピレン樹脂 (i) としては、公知の方法で重合して得られるポリプロピレンを用いることができ、プロピレン単独重合体でもよく、また  
5 プロピレンから誘導される構成単位とプロピレンを除く炭素数 2～12 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位とを含むブロックコポリマーまたはランダムコポリマーであってもよい。

プロピレンを除く炭素数 2～12 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、公知のものを用いることができ、たとえばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、  
10 ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン等の鎖状  $\alpha$ -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン等の環状  $\alpha$ -オレフィンなどを挙げることができる。これらの  $\alpha$ -オレフィンは、一種類または二種類以上を適宜組み合わせて用いることができる。

15 プロピレンランダムコポリマーにおけるモノマー含有量は 0.5～20 モル%、好ましくは 1～15 モル%、さらに好ましくは 1～10 モル%である。またプロピレンブロックコポリマーにおけるモノマー含有量は 0.5～50 モル%、好ましくは 1～40 モル%、さらに好ましくは 5～30 モル%である。

20 ここで、ゴムとは、常温でゴム弾性を有するものであり、ゴム成分含有量は添加したゴム (ii) と、ポリプロピレン樹脂 (i) および他の高分子化合物 (iii) 中の 23℃での n-デカン可溶分量との合計である。

高分子化合物 (iii) とは、ポリプロピレン樹脂 (i) に添加したゴム (ii)

以外に添加した高分子化合物を示す。

ポリプロピレン樹脂 (i)、添加ゴム (ii) および高分子化合物 (iii) は、水酸基を除くアミン基、ケトン基、カルボキシル基、グリシジル基、シアノ基などの極性基を有するものを用いることもできる。

- 5      このような水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法としては、たとえば、

(1) プロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリマーに、添加ゴムおよび必要に応じて高分子化合物等を添加した後、水酸基を含む  
10   化合物で変性して、目的とする水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法、

(2) 水酸基を含む化合物で変性したプロピレンホモポリマー、水酸基を含む化合物で変性したプロピレンブロックコポリマーおよび水酸基を含む化合物で変性したプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも  
15   1種の変性ポリマーに、添加ゴムおよび必要に応じて高分子化合物等を添加して、目的とする水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法、

(3) プロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリマーに、  
20   水酸基を含む化合物で変性したポリプロピレン系樹脂成分および／または水酸基を含むポリプロピレン系樹脂成分と、添加ゴムおよび必要に応じて高分子化合物等とを添加して、目的とする水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法、

(4) プロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリマーに、添加ゴム、水酸基を含む高分子化合物等を添加して、目的とする水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法、

- 5 (5) プロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリマーに、水酸基を含む化合物で変性した添加ゴムおよび／または水酸基を含む添加ゴムと、必要に応じて高分子化合物等とを添加して、目的とする水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法などが挙げられる。これ  
10 らの方法は、単独だけでなく併用してもよい。

水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を構成するポリプロピレン樹脂 (i) と添加ゴム (ii) と任意に添加される該ポリプロピレン樹脂 (i) および該添加ゴム (ii) 以外的高分子化合物 (iii) との水酸基の総量は、水酸基価で1～40 (KOH mg/g)、好ましくは2～30 (KOH mg/g)、さらに好ましくは2～20 (KOH mg/g) の範囲  
15 内にある。水酸基価が1 (KOH mg/g) より低いと、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) 中の水酸基量が少ないので、この樹脂組成物 (A) からなる成形物表面に対する金型内被覆用塗料組成物 (B) の濡れ性が悪化し、塗料組成物 (B) 中のイソシアネート基と樹脂組成物 (A) 中の水酸基との反応により生ずるウレタン結合量が減少するので塗料組成  
20 物 (B) との十分な密着性が得られない。一方、水酸基価が40より高いと、樹脂組成物 (A) 中の水酸基量が多すぎるので、樹脂組成物の衝撃特性等の物性が悪化したり、型開き時や成形物の離型時に成形物表面に表層

剥離が発生しやすくなる。

上記水酸基価は、試料 1 g を中和するのに必要な水酸化カリウム ( $M_w = 56$ ) の量 (mg) で表わす。

本発明に用いられる水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法としては、たとえば、ポリプロピレン樹脂 (i) としてプロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも 1 種のポリマーに、添加ゴム (ii) および必要に応じて他の各種高分子化合物 (iii) 等を添加し、これらの成分と水酸基含有エチレン性不飽和化合物とを、有機過酸化物の存在下に押出機内で反応させて水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法などが挙げられる。

この水酸基含有エチレン性不飽和化合物は、1 分子内にエチレン性不飽和結合と 1 以上の水酸基とを併せ持つ化合物である。

このような水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、  
2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン (メタ) アクリレート、テトラメチロールエタンモノ (メタ) アクリレート、ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ) エチルアクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステルな

どが挙げられる。なお、「(メタ) アクリ」は、「アクリ」および／または「メタクリ」を意味する。

また、上記水酸基含有エチレン性不飽和化合物として、さらに、10-  
ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノ  
5 ルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒ  
ドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-(メ  
タ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、グリセリンモノア  
リルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-  
1, 4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどを使用することもでき  
10 る。

これらの水酸基含有エチレン性不飽和化合物の中では、2-ヒドロキシ  
エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレ  
ートが好ましい。水酸基含有エチレン性不飽和化合物は、1種単独で使用  
することもできるし、また2種以上組み合わせて使用することができる。

15 上記有機過酸化物としては、具体的には、

1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシク  
ロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2,  
2-ビス(t-ブチルペルオキシ)オクタン、n-ブチル-4, 4-ビス  
- (t-ブチルペルオキシ) パラレート、2, 2-ビス(t-ブチルペル  
20 オキシ) ブタン等のペルオキシケタール類；

ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミ  
ルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,  
5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5

ージメチルー 2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキシノー 3 等のジアルキルペルオキシド類 ;

アセチルペルオキシド、イソブチルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2, 5-ジクロロベンゾイルペルオキシド、m-トリオイルペルオキシド等のジアルシルペルオキシド類 ;

t-ブチルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウリレート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルペルオキシイソフタレート、2, 5-ジメチルー 2, 5-ビス (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルペルオキシマレイックアシッド、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシオクテート等のペルオキシエステル類 ;

ジ (2-エチルヘキシル) ペルオキシジカーボネート、ジ (3-メチルー 3-メトキシブチル) ペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類 ;

t-ブチルハイドロペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノー 2, 5-ジハイドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロペルオキシド等のハイドロペルオキシド類などが挙げられ、その他、通常工業的に使用されている有機過酸化物であれば、特に制限無く使用することができる。これら有機過酸化物のなかでは、t-ブチルペルオ



キシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサエート、ジクミルペルオキシドなどが好ましい。

水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法としては、水  
5 酸基含有ポリプロピレン系樹脂成分の添加がある。添加するポリプロピレン系樹脂成分に水酸基を導入する方法としては、たとえば、このポリプロピレン系樹脂成分とヒドロキシメチルメタクリレート等の水酸基含有エチレン性不飽和化合物とを、有機過酸化物の存在下に押出機内で反応させる方法などが挙げられる。

10 水酸基を導入するポリプロピレン系樹脂成分としては、プロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマー、プロピレンランダムコポリマーがあるが、中でもプロピレンホモポリマーが好ましい。

水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法としては、水  
酸基含有ゴムの添加がある。添加するゴムに水酸基を導入する方法として  
15 は、たとえばこのゴムと水酸基含有エチレン性不飽和化合物とを、有機過酸化物の存在下の押出機内で反応させる方法などが挙げられる。

水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を得る方法として添加される水酸基含有高分子化合物は、水酸基を導入することができる熱可塑性高分子化合物であればよい。

20 添加する高分子化合物に水酸基を導入する方法としては、たとえば、この高分子化合物と水酸基含有エチレン性不飽和化合物とを、有機過酸化物の存在下に押出機内で反応させる方法などが挙げられる。

水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) は、ポリプロピレン系で

あるので、添加する水酸基含有組成物としては、水酸基含有ゴムや水酸基含有高分子化合物より、ヒドロキシメチルメタクリレート等の水酸基を含有する化合物で変性した水酸基含有ポリプロピレン系樹脂成分の方が相溶性がよいので好ましい。

- 5      また、水酸基含有ゴム、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂成分、水酸基含有高分子化合物の水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）中で分散性よく混合できるように相溶性を上げる相溶化剤を添加してもよい。

水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）におけるゴム成分含有量は、添加ゴム（i）の量と、ポリプロピレン樹脂（i）および他の高分子化合物（iii）の23℃でのn-デカン可溶分量との合計量であり、ポリ  
10      プロピレン樹脂（i）、添加ゴム（ii）および必要に応じて添加された高分子化合物（iii）の熱可塑性成分の合計含有量を100質量%とした場合に、15～80質量%、好ましくは15～70質量%、さらに好ましくは20～60質量%である。すなわち、樹脂組成物（A）における樹脂成分の合計含有量は、20～85質量%、好ましくは30～85質量%、さらに好  
15      ましくは40～80質量%である。

ゴム成分含有量が上記範囲内にある水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）を用いると、塗料組成物（B）と良好な密着性を有する一体成形品を得ることができる。

- 20      たとえば、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）が、プロピレンホモポリマー、添加したゴムおよびプロピレンホモポリマーを変性した水酸基含有ポリプロピレン系樹脂成分および無機充填材から構成されている場合には、ゴム成分の量は、添加したゴムの量に対応し、ゴム成分含有

量は、無機充填材を除いた熱可塑性成分の量（プロピレンホモポリマー、添加したゴムおよび水酸基含有ポリプロピレン系樹脂成分の合計量）を 100 質量%とした場合の含有量として表わされる。

また、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）が、プロピレンブロックコポリマー、添加したゴムおよびプロピレンホモポリマーを変性した水酸基含有ポリプロピレン系樹脂成分および無機充填材から構成されている場合には、ゴム成分の量は、添加したゴムと、プロピレンブロックコポリマー中のエチレン・プロピレン共重合体との合計量になり、ゴム成分含有量は、無機充填材を除いた熱可塑性成分の量（プロピレンブロックコポリマー、添加したゴム、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂成分の合計量）を 100 質量%とした場合の合計量として表わされる。

プロピレンブロックコポリマー中のエチレン・プロピレン共重合体の量は、室温での *n*-デカン可溶分量（質量%）で表わされる。

この室温（23℃）でのデカン可溶分量は、次のようにして測定される。

すなわち、攪拌装置付 1 リットルのフラスコに、ポリマー試料 3 g、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール 20 mg、*n*-デカン 500 ml を入れ、145℃の油浴上で加熱溶解させる。ポリマー試料が溶解した後、約 8 時間かけて室温まで冷却し、続いて 23℃の水浴上で 8 時間保持する。析出したポリマーと、溶解ポリマーを含む *n*-デカン溶液とを G-4（または G-2）のガラスフィルターで濾過分離する。このようにして得られた溶液を 10 mmHg、150℃の条件で加熱して *n*-デカン溶液に溶解していたポリマーを定量になるまで乾燥し、その質量を 23℃デカン可溶分量とし、プロピレンブロックポリマーの 23℃デカン可溶分量は、ポリ

マー試料の質量に対する百分率として算出する。

上記の添加するゴムとしては、たとえば、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、さらにはSEBS（スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロックコポリマー）などが挙げられる。本発明において、これらのゴム以外のゴムを上記の添加するゴムとして使用することもできる。

上記のようなゴムを添加すると、金型内被覆用塗料組成物（B）に含まれている塩素化ポリオレフィン成分が、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）の成型品表面に配向したゴムに一部浸透し膨潤し結合すると考えられるので、塗料組成物（B）と樹脂組成物（A）との密着力が強くなる。

添加するゴムのムーニー粘度ML(1+4)(100℃)は、好ましくは5～60、さらに好ましくは10～45の範囲内にあることが望ましい。ゴムのムーニー粘度が5より低いと、型開時や成形物の離型時に成形物表面に表層剥離が発生しやすくなる。また、ゴムのムーニー粘度が60より高いと、樹脂組成物（A）を射出成形しても成形物表層部のゴムが配向偏平化しなくなるために成形物と金型内被覆用塗料組成物（B）との密着性が悪化する。

水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）からなる成形物の剛性を向上させるために、必要に応じて、無機充填材を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

無機充填材としては、具体的には、タルク、炭酸カルシウムなどが挙げ

られる。無機充填材は、樹脂組成物（A）100質量%に対して、通常0.1～60質量%の割合で用いられる。

また、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）に、耐熱安定剤、耐侯安定剤、その他金型内被覆用塗料組成物（B）の硬化を阻害しない各種添加剤や着色顔料等を目的に応じて添加することができる。

本発明で用いられる水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）としては、

ポリプロピレン樹脂（i）としてプロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリプロピレン20～95質量%、好ましくは25～90質量%と、

添加ゴム（ii）5～80質量%、好ましくは10～75質量%（ポリプロピレン樹脂（i）および添加ゴム（ii）の合計は100質量%である）と

からなり、前記ポリプロピレンおよびゴムの少なくとも1種が水酸基を有し、水酸基価が1～40（KOH mg/g）の範囲内にある樹脂組成物、あるいは

ポリプロピレン樹脂（i）としてプロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリプロピレン20～95質量%、好ましくは25～90質量%と、

添加ゴム（ii）5～80質量%、好ましくは10～75質量%（ポリプロピレン樹脂（i）および添加ゴム（ii）の合計は100質量%である）

と、

前記ポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) の合計 100 質量% に対してポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) 以外の高分子化合物 (iii) 1~60 質量%、好ましくは 1~50 質量%と

- 5 からなり、前記ポリプロピレン樹脂 (i)、添加ゴム (ii) および高分子化合物 (iii) の少なくとも 1 種が水酸基を有し、水酸基価が 1~40 (KOH mg/g) の範囲内にある樹脂組成物が好ましく用いられる。

また、これらの樹脂組成物に、必要に応じて、ポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) の合計 100 質量%に対して、無機充填剤を 1~6  
10 0 質量%、好ましくは 1~50 質量%の量で添加することができるし、また顔料を 1~10 質量%の量で添加することができる。

上記添加ゴム (ii) としては、たとえばエチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、さらには SEBS (スチレン-エチレン・ブチ  
15 レン-スチレンブロックコポリマー) などが挙げられる。中でも、価格が安価な面からエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましい。この添加ゴム (ii) は、必ずしも前記のゴム成分と全く同じものを意味するものではない。たとえばプロピレンブロックコポリマー等のポリプロピレン系樹脂成分中の 23℃での n-デカン可溶分、および高分子化合物中の 23℃で  
20 の n-デカン可溶分は、ここにおける「ゴム」には含まれない。

上記のポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) 以外の高分子化合物 (iii) としては、たとえばポリエチレン、ポリブテン等のポリプロピレン以外の  $\alpha$ -オレフィン重合体や、エチレンと炭素数 4~20 の  $\alpha$ -オ

レフィン、好ましくは炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンとを共重合した直鎖状低密度ポリエチレンなどが挙げられる。直鎖状低密度ポリエチレン中の $\alpha$ -オレフィンの含量は1～10mol%程度であり、好ましくは1.5～8mol%程度である。 $\alpha$ -オレフィンを共重合した直鎖状ポリエチレンとしては、密度が0.900～0.920g/cm<sup>3</sup>程度のものが衝撃強度を向上させる効果が優れているので好ましい。

上記顔料としては、たとえばカーボンブラック、鉄黒、チタンホワイトなどが挙げられるが、金型内被覆塗料組成物(B)の硬化を阻害しない着色顔料を目的に応じて添加することができる。

10 好ましく用いられる水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物(A)の中でも、たとえばプロピレンブロックコポリマー45～65質量%と、水酸基含有ポリプロピレンホモポリマー(プロピレンホモポリマーの水酸基変性物)20～40質量%と、添加ゴム15～35質量%と、タルク10～30質量% (ただし、プロピレンブロックコポリマーと水酸基含有ポリプロピレンホ  
15 モポリマーと添加ゴムとの合計は100質量%とする。)とからなる樹脂組成物が特に好ましく用いられる。この樹脂組成物は、前記した水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物(A)を得る方法として挙げた(3)の方法によって製造することができる。

次に、本発明で用いられる金型内被覆用塗料組成物(B)について説明  
20 する。

#### 金型内被覆用塗料組成物(B)

本発明で用いられる金型内被覆用塗料組成物(B)は、少なくとも2個の(メタ)アクリレート基を有するオリゴマーと、該オリゴマーと共重合

可能なエチレン性不飽和モノマーとからなるビヒクル成分 (a)、(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィン (b)、有機過酸化物重合開始剤 (c) およびポリイソシアネート化合物 (d) を含有している。

[ビヒクル成分 (a)]

- 5      本発明で用いられるビヒクル成分 (a) の少なくとも2個の(メタ) アクリレート基を有するオリゴマーとしては、具体的には、ウレタン(メタ) アクリレート、ポリエステル(メタ) アクリレート、エポキシ(メタ) アクリレート、ポリエーテル(メタ) アクリレート、シリコン(メタ) アクリレートのオリゴマー等を挙げることができる。これらのオリゴマーの重量平均分子量(Mw)は、それぞれの種類により変動し得るが、一般に5  
10      00~5,000、好ましくは1,000~3,000とするのが適当である。

- 上記(メタ)アクリレート基を有するオリゴマーは、(メタ)アクリレート基を、1分子中に、少なくとも2個、好ましくは2~4個有することが  
15      適当である。

- ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、たとえば、(i)有機ジイソシアネート化合物と、(ii)有機ポリオール化合物と、(iii)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを、NCO/OH比が、たとえば0.8  
~1.0、好ましくは0.9~1.0となるような存在比で混合し、通常  
20      の方法により製造することができる。水酸基が過剰に存在する場合や、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを多量に使用することにより、水酸基を多く有するオリゴマーが得られる。

具体的には、まず、(i)有機ジイソシアネート化合物と、(ii)有機ポ



リオール化合物等とを、たとえばジブチル錫ジラウレートなどのウレタン化触媒の存在下で反応させて、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを得る。次いで、ほとんどの遊離イソシアネート基が反応するまで、  
(iii)ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと反応させることにより、  
5 上記ウレタン（メタ）アクリレートのオリゴマーを製造することができる。  
なお、(ii)有機ポリオール化合物と、(iii)ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとの割合は、(iii)成分1モルに対し、たとえば(ii)成分は0.2～0.5モル程度が適当である。

上記(i)有機ジイソシアネート化合物としては、具体的には、1,2-  
10 -ジイソシアナトエタン、1,2-ジイソシアナトプロパン、1,3-ジイソシアナトプロパン、ヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナートシクロヘキシル)メタン、メチルシクロヘキサ  
ン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサ  
15 ン-2,6-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナートエチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、1,3-ビス(イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼンなどが挙げられる。これらの(i)有機ジイソシアネート化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて  
20 用いることができる。

上記(ii)有機ポリオール化合物としては、有機ジオール化合物が好ましい。有機ジオール化合物としては、具体的には、アルキルジオールや、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等を挙げる事ができる。

アルキルジオールとしては、たとえばエチレングリコールや、1, 3-  
プロパンジオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、2,  
3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジ  
オール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-  
5 ノナンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール等を代表的なものとし  
て挙げることができる。

上記ポリエーテルジオールは、たとえば既知の方法により、アルデヒド、  
アルキレンオキサイド、グリコール等の重合により合成することができる。  
たとえばホルムアルデヒド、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、  
10 テトラメチレンオキサイド等を適当な条件下でアルキルジオールに付加重  
合させることによって、ポリエーテルジオールを得ることができる。

上記ポリエステルジオールとしては、たとえば、飽和ジカルボン酸およ  
び／またはそれらの酸無水物と、過剰のアルキルジオールとを反応させて  
得られるエステル化反応生成物を用いることができる。また、アルキルジ  
15 オールに、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸の分子内エステ  
ルであるラクトン、およびヒドロキシカルボン酸の分子間エステルである  
ラクチドからなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を重合させて  
得られるエステル化反応生成物を用いることもできる。

以上に挙げた(ii)有機ポリオール化合物は、単独で、あるいは2種以  
20 上組み合わせ用いることができる。

上記(iii)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、具体的  
には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロ  
ピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート

などを挙げることができる。

本発明で用いられるオリゴマーとしてのポリエステル（メタ）アクリレートは、たとえば水酸基を末端に有するポリエステルポリオールと、不飽和カルボン酸との反応によって製造することができる。

- 5      このようなポリエステルポリオールは、代表的には、飽和もしくは不飽和のジカルボン酸またはその酸無水物と、過剰量のアルキレンジオールとをエステル化反応させることによって製造することができる。

上記ジカルボン酸としては、たとえばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸等が代表的なものとして挙げられる。

- 10     また、上記アルキレンジオールとしては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール等が代表的なものとして挙げるすることができる。

- 本発明で用いられるオリゴマーとしてのエポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーは、たとえばエポキシ化合物と、不飽和カルボン酸とを、エポキシ基 1 当量当たり、カルボキシ基当量が、たとえば 0.5～1.5 となるような割合で用い、通常のエポキシ基への酸の開環付加反応によって製造させたものである。
- 15

エポキシ化合物としては、たとえばビスフェノール A 型エポキシ、フェノール性ノボラック型エポキシ等を挙げるすることができる。

- 20     不飽和カルボン酸としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等を代表的なものとして挙げるすることができる。

本発明で用いられるオリゴマーとしてのポリエーテル（メタ）アクリレートは、たとえばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等

のポリエーテルポリオールと、前記の不飽和カルボン酸との反応によって製造することができる。

本発明で用いられるオリゴマーとしてのシリコン（メタ）アクリレートオリゴマーは、たとえばアルコール性シロキサン化合物のヒドロキシル基  
5 と（メタ）アクリル酸とのエステル反応によって製造させたオリゴマーである。シリコン（メタ）アクリレートオリゴマーは、特に離型性、スベリ性に優れている。

前記（メタ）アクリレート基を有するオリゴマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、具体的には、スチレン、ビニルトルエン、  
10 メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メ  
15 タ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等を代表的なものとして挙げることもできる。

これらのエチレン性不飽和モノマーは、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

20 少なくとも2個の（メタ）アクリレート基を有するオリゴマーと該オリゴマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとは、質量比〔オリゴマー／モノマー〕で10／90～70／30、好ましくは20／80～60／40の割合で使用することが適当である。この質量比が10／90より

も低いと、金型内被覆用塗料組成物（B）の粘度が低くなり過ぎたり、金型内流動時の被覆用塗料組成物（B）中に気泡が取り込まれたりするため、好ましくない。一方、この質量比が70/30よりも高いと、金型内被覆用塗料組成物（B）の粘度が著しく高くなり金型内での流動性が劣るため、

5 好ましくない。

[(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィン (b)]

本発明で用いられる(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィン (b) は、たとえば(メタ) アクリルモノマーを、過酸化物の存在下で、塩素化ポリオレフィンにグラフト重合させて得られる。

10 (メタ) アクリルモノマーとしては、具体的には、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

また、(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィン (b) は、水酸基含有(メタ) アクリルモノマーを、過酸化物存在下で、塩素化ポリオレフィン  
15 にグラフト重合させて得られる、水酸基含有(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィンであってもよい。

ここで使用される水酸基含有(メタ) アクリルモノマーとしては、たとえば2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレートな  
20 どが挙げられる。

このような(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィン (b) は、1種単独で使用する事ができるし、また2種以上を組み合わせる事ができる。

本発明で用いられる（メタ）アクリル変性塩素化ポリオレフィン（b）の塩素含有率は、2～40質量%、好ましくは2～30質量%、さらに好ましくは3～20質量%である。この塩素含有率が2質量%以上であれば、ビヒクル成分（a）との相溶性が低下することなく、良好な貯蔵安定性を有する金型内被覆用塗料組成物（B）が得られ、平滑な塗膜が得られる。一方、塩素含有率が40質量%以下であれば、樹脂組成物（A）からなる成形物との良好な密着性が得られる。

（メタ）アクリル変性塩素化ポリオレフィン（b）は、ビヒクル成分（a）100質量部に対して、5～35質量部、好ましくは7～30質量部、さらに好ましくは7～20質量部の量で使用することが適当である。（メタ）アクリル変性塩素化ポリオレフィン（b）の配合量が、5質量部以上であれば、成形体に対する良好な密着性が得られ、一方、その量が35質量部以下であれば、金型内被覆用塗料組成物（B）の粘度が著しく上昇することなく、金型内流動性が低下することなく、均一な塗膜が得られるので好ましい。

#### [有機過酸化物重合開始剤（c）]

本発明で用いられる有機過酸化物重合開始剤（c）は、フリーラジカルを発生するものであって、金型内で被覆用塗料組成物（B）が成形物表面を覆い、金型表面あるいは成形樹脂の熱によって有機過酸化物重合開始剤（c）が熱分解し、活性なラジカルを発生し、被覆用塗料組成物（B）をラジカル重合反応させ、硬化させるものである。

有機過酸化物としては、成形サイクルの点からは分解速度の早いものが望ましいが、逆にこのようなものは安定性が悪い。

有機過酸化物重合開始剤（c）としては、1分間半減期温度が150℃以下の有機過酸化物が好ましい。このような有機過酸化物の代表的なものとしては、たとえばラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシカーボネート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等が好適である。ここで、1分間半減期温度とは、有機過酸化物の濃度が、1分間で初期の半分に減ずる温度をいう。

有機過酸化物重合開始剤（c）の配合量は、ビヒクル成分（a）100質量部に対して、0.5～5質量部、好ましくは0.7～4質量部、さらに好ましくは1～3質量部であることが適当である。有機過酸化物重合開始剤（c）の配合量が0.5質量部以上であれば、長時間を要することなく十分に硬化反応が進行する。一方、有機過酸化物重合開始剤（c）の配合量が5質量部以下であれば、金型内で急激な反応を開始することなく、樹脂組成物（A）からなる成形物との良好な密着性を達成しうる。

#### [ポリイソシアネート化合物（d）]

本発明で用いられるポリイソシアネート化合物（d）は、従来から塗料用途に用いられているポリイソシアネート化合物であれば、特に制限されることなく、たとえば芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等の各種ポリイソシアネートを使用することができる。

このようなポリイソシアネートとしては、たとえば、トルエンジイソシアネート（TDI）や、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（M

D I)、キシレンジイソシアネート (X D I) 等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート (HMD I)、リシレンジイソシアネート (L D I)、2-イソシアネートエチルー2, 6-ジイソシアネートカプロエート (L T I) 等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート (I P D I)、水素化キシレンジイソシアネート (H 6 X D I) 等の脂環式ポリイソシアネートなどが好適に挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物 (d) は、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

また、ポリイソシアネートは、プレポリマーとしてのビュレット型や、  
10 アダクター型、イソシアヌレート型等の形態で使用してもよい。耐候性の点からは、脂肪族系ポリイソシアネートを使用することが好ましい。

ポリイソシアネート化合物 (d) の配合量は、ビヒクル成分 (a) 100質量部に対して、2～20質量部、好ましくは2～15質量部、さらに好ましくは2.5～10質量部であることが適当である。ポリイソシアネート化合物 (d) の配合量が2質量部以上であれば、樹脂組成物 (A) からなる成形物との良好な密着性が得られる。一方、この配合量が20質量部以下であれば、艶引け等のない良好な外観を有する成形体を得られる。

#### [その他の成分]

本発明で用いられる塗料組成物 (B) に、必要に応じて、更に離型剤を、  
20 本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

離型剤としては、具体的には、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、大豆油レシチン、シリコーン油、脂肪酸エステル、脂肪酸アルコール二塩基酸エステル類などを挙げることができる。



離型剤の配合量は、ビヒクル成分（a）100質量部に対して、たとえば0.1～3質量部であることが適当である。この範囲内において離型効果が発揮される。

また、本発明で用いられる塗料組成物（B）には、更に必要に応じて、  
5 顔料として従来からプラスチック用、塗料用として通常使用されている各種着色顔料、体質顔料等を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

着色顔料としては、具体的には、二酸化チタン、チタンエロー、ハンザエロー、モリブデートオレンジ、ベンジジンオレンジ、キナクリドンレッド、  
10 ド、フタロシアニングリーン、コバルトブルー、群青、カーボンブラック、酸化鉄などが挙げられる。また、顔料は、粉末状あるいはフレーク状の酸化鉄、ニッケル、アルミニウム、グラファイト、酸化チタン等で処理した雲母などの鱗片状顔料であってもよい。

体質顔料としては、具体的には、炭酸カルシウムや、タルク、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、クレーなどが挙げられる。  
15

本発明で用いられる塗料組成物（B）に、さらに必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、硬化促進剤、顔料分散剤、消泡剤等の各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

次に、本発明に係る金型内被覆成形体の製造方法について図1を用いて  
20 説明する。

図1は、本発明に係る金型内被覆成形体の製造方法で用いられる金型内被覆成形装置（以下「IMC装置」と記す。）の全体構成を示した説明図である。

このIMC装置100は、トグル式射出成形機を利用したものであり、大別すると、型締め装置10、射出装置20、制御装置30および金型装置50から構成される。

5 型締め装置10は、金型装置50を取付ける固定盤11および可動盤12を備えており、タイロッド14に案内されて、かつ型締め駆動用油圧シリンダ（以下、「型締めシリンダ」という。）13により前後進される可動盤12が固定盤11に対して進退することで、金型装置50を開閉するように構成されている。

この型内被覆成形を実施するには、特開2001-38783号公報に  
10 述べられているように、トグル式型締め機構を有した射出成形機が有効である。その理由は、可動金型52と固定金型51が大きく開いているときには、型締めシリンダ13を比較的低い油圧で駆動させつつ大きなストローク量を得ることができ、逆に金型が閉じる直前では、型締めシリンダの大きなストローク量でも金型の動きは僅かであるという、トグルの倍力特性  
15 性を持っているため、金型を速く動作させることと、金型の微少な開きを精度よく行なうことが両立できるからである。また、トグル式型締め機構においては、型開閉を行なうアクチュエータと型締め力を発生させるアクチュエータが同じ型締めシリンダ13であるため、型開き状態から所定の型締め状態への移行が素早く行なえる。この素早い動作が、塗料を注入し  
20 た後の再型締めに有効なのである。

射出装置20には、スパイラル状のフライトを有するスクリュー21が円筒状のバレル22の内周面に沿って、油圧モータ23により回転駆動され、且つ、前後進が自在にできるように配設されている。スクリュー21

の回転に伴って、ホッパ 25 内に供給された樹脂ペレットはスクリュー 21 の前方に送られ、この間にバレル 22 の外周面に取付けられているヒータ（図示せず。）による加熱を受けると共に、スクリュー 21 の回転による混練作業を受けることにより樹脂ペレットが熔融する構成となっている。

5      スクリュー 21 の前方へ送られた熔融樹脂の量が、予め設定された量に達した時点で油圧モータ 23 の回転運動を停止すると共に、射出シリンダ 24 を駆動してスクリュー 21 を前進させることにより、スクリュー 21 前方に貯えられた熔融樹脂は、ノズル 26 を経由して金型装置 50 の金型キャビティ 53 へ射出される。

10      金型装置 50 には、固定盤 11 に取付けられる固定金型 51 と可動盤 12 に取付けられる可動金型 52 が備えられており、可動金型 52 には被覆剤を金型キャビティ 53 内に注入する被覆剤注入機 55 が配設されている。

次に、制御装置 30 の構成について説明する。図 1 に示すように、制御装置 30 には、型締め装置 10 の動作と射出装置 20 の動作を連動させ、  
15      制御装置 30 のシステム全体を総括して制御する成形装置制御部 31 と、射出装置 20 の動作を制御する射出制御部 38 とが備えられている。これら両制御部 31、38 は通常の射出成形機における制御部と同様の制御性能を有している。

一方、本発明の IMC 装置 100 固有の制御機能を有する制御部として、  
20      型締め条件設定部 32 から成形条件データ信号（成形条件の変化パターンを指す。以下同様。）を受けて被覆剤注入機 55 の動作を制御する注入機制御部 35 と、型締め条件設定部 32 および後述の変化パターン記憶部 34 から送信される成形条件データ信号を受けて、ストロークセンサ 16 の測

定信号をフィードバックしながら型締め用サーボバルブ 15 を制御する型締め制御部 33 と、型締め条件設定部 32 から送られる金型 51、52 の型開量（以下、「型開量」という）および金型 51、52 の型締め力（以下「型締め力」という。）の成形条件データ信号に換算して型締め制御部 33 に送る変化パターン記憶部 34 とが備えられている。

ここで、型締め条件設定部 32 において、型締め装置 10 の開閉速度、動作タイミング、型開量、型締め力、被覆剤注入機 55 の注入量、注入速度、注入タイミングおよび注入圧力の各成形条件が設定される。そして、型締め条件設定部 32 は、被覆剤注入機 55 の注入量、注入速度、注入タイミングおよび注入圧力に関する成形条件について、その成形条件データ信号を注入機制御部 35 に送信し、型締め装置 10 の開閉速度および動作タイミングに関する成形条件について、その成形条件データ信号を型締め制御部 33 に送信し、型開量および型締め力に関する成形条件について、その成形条件データ信号を変化パターン記憶部 34 に送信する。

15     なお、変化パターン記憶部 34 には、制御に先立って予め型締めシリンダ 13 のストロークと型開量との相関関係、および型締めシリンダ 13 のストロークと型締め力との相関関係を記憶させている。変化パターン記憶部 34 は、型締め条件設定部 32 から送信された前記成形条件データ信号を、前記記憶させた相関関係に基づいて、型締めシリンダ 13 のストロークに換算して、型締め制御部 33 に送信する。

ところで、変化パターン記憶部 34 には、制御に先立って予め型締めシリンダ 13 のストロークと型開量との相関関係および型締めシリンダ 13 のストロークと型締め力との相関関係を記憶させておくことが必要である。

このため、金型装置 50 を固定盤 11 および可動盤 12 に取付けた後、通常の射出成形と同様の手順により、金型装置 50 の金型厚さ（ダイハイト）に応じたダイハイト調整および型締め力調整を完了した状態において、金型装置 50 を開閉しながら、ストロークセンサ 16、型開量センサ 17、  
5 および型締め力センサ 18 のそれぞれの検出信号を変化パターン記憶部 34 で連続的に受けることによって、型締めシリンダ 13 のストロークと型開量との相関関係および型締めシリンダ 13 のストロークと型締め力との相関関係を演算して記憶する。

続いて、上述の通りに構成された制御装置 30 を有する IMC 装置 10  
10 0 を用いて、金型内被覆成形を行なう場合の IMC 装置 100 の動作内容について説明する。

まず、本発明に係る金型内被覆成形体の第 1 の製造方法について図 1 を用いて説明する。

#### 金型内被覆成形体の第 1 の製造方法

15 型締め制御部 33 から発信される制御信号と、型締め用サーボバルブ 15 によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部 32 に設定された型閉じ速度パターンに従って、型締めシリンダ 13 により、可動金型 52 を型開き限位置から前進させて固定金型 51 に接触させる。引き続き、型締め制御部 33 から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ  
20 15 によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部 32 に設定された型締め力の成形条件データ信号（型締め力の変化パターン）に従って、型締めシリンダ 13 により可動金型 52 を更に前進させてタイロッド 14 を伸ばし所定の型締め力を金型装置 50 に作用させる。このとき、

可動金型 5 2 と固定金型 5 1 は前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) 中のポリプロピレン樹脂 (i) の融点以下で、被覆剤として前記金型内被覆用塗料組成物 (B) が注入された後、塗料組成物 (B) が金型内で硬化するように適当な温度に保たれている。なお、本発明に適用できる金型装置は、後述する被覆剤注入の際において、金型をわずかに開いた状態としても、その割面から塗料が漏れ出さない構造とする必要がある。ここで説明する金型装置 5 0 は、割面をシェアエッジ構造とすることによって、金型をわずかに開いても割面から塗料が漏れ出さない構造とした。

このような型締め装置 1 0 動作中の所定の動作タイミングにおいて、射出制御部から発信される制御信号により、射出用サーボバルブ 2 7 の開度を制御しながら射出シリンダ 2 4 によりスクリュー 2 1 を前進させると、スクリュー 2 1 の前方に貯えられている溶融樹脂 (前記樹脂組成物 (A)) は、ノズル 2 6 を経由して金型キャビティ 5 3 内に射出されて樹脂成形物が形成される。なお、型締め装置 1 0 の動作と射出装置 2 0 の動作が連動するように、成形装置制御部 3 1 によって相互の動作タイミング信号を授受するようになっている。

金型内に射出された溶融樹脂には、一般の射出成形で行なわれるように一定時間保圧力をかけ、その間に固化収縮した量の樹脂を追加流入する。そして、保圧が完了した後も型締め力を保った状態で溶融樹脂を固化させる。

金型内の樹脂がある程度固化し、その表面が塗料組成物 (B) の注入圧力に耐えられようになると、次に型締めシリンダ 1 3 により可動金型 5 2 を後退させ、型締め制御部 3 3 から発信される制御信号と型締め用サーボ

バルブ 15 により、フィードバック制御しながら型締め条件設定部 32 に設定された型開量を与えて、樹脂成形物の表面と金型キャビティ 53 面との間に隙間を設けた後、型締め条件設定部 32 に設定された被覆剤注入機 55 の注入量、注入速度、注入タイミング、注入圧力に従って、注入機制御部 35 から発信される制御信号により被覆剤注入機 55 を駆動して、被覆剤である塗料組成物 (B) を金型キャビティ 53 内に注入する。

続いて、型締め制御部 33 から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ 15 によりフィードバック制御しながら、型締めシリンダ 13 によって可動金型 52 を再度前進させ、型締め条件設定部 32 に設定された型締め力の成形条件データ通りの型締め力を発生させる。こうして、注入された塗料組成物 (B) を樹脂成形物の全表面に行き渡らせると共に、被覆膜の外観および密着強度にとって最適な圧力条件を与えることが可能となる。

そして、金型温度が塗料組成物 (B) の硬化の進行する温度に保たれているため、塗料組成物 (B) は、設定された型締め力で保持されている状態で硬化する。このとき、塗料組成物 (B) は金型表面に押し付けられた状態のままで硬化するため、塗料組成物 (B) の塗膜表面には金型の表面状態が正確に転写されることになる。

その後、型締め制御部 33 から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ 15 によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部 32 に設定された動作タイミングと型開き速度パターンに従って、型締めシリンダ 13 により可動金型 52 を所定の型開き位置まで後退させ、塗料組成物 (B) で被覆された成形体を金型装置 50 から取り出す。こうして 1 サイクルが完了する。

なお、金型内被覆用塗料組成物（B）が硬化する温度は、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）中のポリプロピレン樹脂（i）の融点以下であることが好ましく、さらに樹脂組成物（A）中のポリプロピレン樹脂（i）の融点より20℃以下であることが好ましく、更には樹脂組成物

- 5   （A）中のポリプロピレン樹脂（i）の融点より30℃以下であることが好ましい。樹脂組成物（A）中に2種以上のポリプロピレン系樹脂成分が含まれている場合には、上記のポリプロピレン樹脂（i）の融点は、最も融点の高いポリプロピレン系樹脂成分の融点を基準とする。

ここで、ポリプロピレン系樹脂成分の融点の測定方法としては、たとえば、ポリプロピレン系樹脂成分のペレットを230℃にて10分アニーリングした後、示差走査型熱量計（DSC）を用いて、30℃まで10℃/分の速度で降温した後1分間保持し、10℃/分の速度で昇温し、吸収熱量が最大の温度を求め、この温度を融点（ $T_m$ ）とする方法が挙げられる。

- 成形の際の金型温度は、金型内において、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）を金型内被覆用塗料組成物（B）の流動に耐えられる程度まで冷却でき、金型内被覆用塗料組成物（B）を硬化することができる範囲に設定しておくことが好ましく、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）のポリプロピレン樹脂（i）の融点以下、好ましくは融点より5℃以下、さらに好ましくは融点より10℃以下で、金型内被覆用塗料組成物（B）の硬化温度以上、好ましくは硬化温度より5℃以上、さらに好ましくは硬化温度より10℃以上であることが好ましい。

なお、本発明で言うところの金型温度は、金型の設定温度を意味しているが、金型の設定温度と金型キャビティ部分近傍の金型温度に大きな隔た



りがある場合は、それを勘案することが好ましいことは勿論であって、水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）を金型内に射出する直前の金型キャビティ部分近傍の金型温度を、上記温度範囲とすることが本発明の適応の範囲になることは言うまでもない。

- 5 次に、本発明に係る金型内被覆成形体の第2の製造方法について図1を用いて説明する。

金型内被覆成形体の第2の製造方法（射出圧縮成形方法を利用した金型内被覆形成方法）

- 型締め制御部33から発信される制御信号と、型締め用サーボバルブ1
- 10 5によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部32に設定された型閉じ速度パターンに従って、型締めシリンダ13により、可動金型52を型開き限位置から前進させて固定金型51に接触させる。引き続き、型締め制御部33から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ
- 15 15によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部32に設定された型締め力の成形条件データ信号（型締め力の変化パターン）に従って、型締めシリンダ13により可動金型52を更に前進させてタイロッド14を伸ばし第一の型締め力を金型装置50に作用させる。前記第一の型締め力（一次型締め圧と称することもある）は、後述する樹脂組成物
- 20 （A）の射出充填工程を勘案し、樹脂組成物（A）の射出充填圧力によって、射出充填工程時に金型装置50の割面がわずかに開く状態の型締め力で設定する。このとき、可動金型52と固定金型51は、前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）中のポリプロピレン樹脂（i）の融点以下で、被覆剤として前記塗料組成物（B）が注入された後、塗料組成物

(B) が金型内で硬化するように適当な温度に保たれている。なお、ここで説明する金型装置 50 は、断面をシェアエッジ構造とすることによって、樹脂充填時および被覆剤注入時に、金型をわずかに開いても断面から塗料が漏れ出さない構造とした。

- 5      このような型締め装置 10 動作中の所定の動作タイミングにおいて、射出制御部から発信される制御信号により、射出用サーボバルブ 27 の開度を制御しながら射出シリンダ 24 によりスクリー 21 を前進させると、スクリー 21 の前方に貯えられている熔融樹脂（前記樹脂組成物（A））は、ノズル 26 を経由して金型キャビティ 53 内に射出されて樹脂成形物
- 10   が形成される。なお、型締め装置 10 の動作と射出装置 20 の動作が連動するように、成形装置制御部 31 によって相互の動作タイミング信号を授受するようになっている。

- 射出圧縮成形方法を利用した第 2 の製造方法では、金型内に熔融樹脂が射出されている間、または熔融樹脂が射出完了した後で、型締め制御部 3
- 15   3 から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ 15 によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部 32 に設定された型締め力の成形条件データ信号（型締め力の変化パターン）に従って、型締めシリンダ 13 により可動金型 52 を更に前進させてタイロッド 14 をさらに伸ばして型締め力を第二の型締め力に上げる。

- 20   射出圧縮方法を使う利点としては、第一の型締め力では射出圧力に抗するに十分でないため、熔融樹脂が射出された際に若干金型が開くことによって樹脂の流動圧力が低下すること、型内のガスがキャビティ 53 外に抜けやすいことなどから、成形物に残る残留応力が通常の射出成形よりも少

ない。そして、射出中または射出完了後に第二の型締め力を与えることで、ヒケなどの成形物の表面状態は通常の射出成形品と同等の表面状態が得られる。その後は、第二の型締め力を保った状態で熔融樹脂を固化させる。

金型内の樹脂がある程度固化し、その表面が塗料組成物（Ｂ）の注入圧  
5 力に耐えられようになると、次に型締めシリンダ１３により可動金型５２  
を後退させ、型締め制御部３３から発信される制御信号と型締め用サーボ  
バルブ１５により、フィードバック制御しながら型締め条件設定部３２に  
設定された型開量を与えて、樹脂成形物の表面と金型キャビティ５３面と  
の間に隙間を設けた後、型締め条件設定部３２に設定された被覆剤注入機  
10 ５５の注入量、注入速度、注入タイミング、注入圧力に従って、注入機制  
御部３５から発信される制御信号により被覆剤注入機５５を駆動して、被  
覆剤である塗料組成物（Ｂ）を金型キャビティ５３内に注入する。

続いて、型締め制御部３３から発信される制御信号と型締め用サーボバ  
ルブ１５によりフィードバック制御しながら、型締めシリンダ１３によっ  
15 て可動金型５２を再度前進させ、型締め条件設定部３２に設定された型締  
め力の成形条件データ通りの型締め力を発生させる。こうして、注入され  
た塗料組成物（Ｂ）を樹脂成形物の全表面に行き渡らせると共に、被覆膜  
の外観および密着強度にとって最適な圧力条件を与えることが可能となる。

そして、金型温度が塗料組成物（Ｂ）の硬化の進行する温度に保たれて  
20 いるため、塗料組成物（Ｂ）は設定された型締め力で保持されている状態  
で硬化する。このとき、塗料組成物（Ｂ）は金型表面に押し付けられた状  
態のままで硬化するため、塗料組成物（Ｂ）の塗膜表面には金型の表面状  
態が正確に転写されることになる。

その後、型締め制御部 33 から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ 15 によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部 32 に設定された動作タイミングと型開き速度パターンに従って、型締めシリンダ 13 により可動金型 52 を所定の型開き位置まで後退させ、塗料組成物 (B) で被覆された成形体を金型装置 50 から取り出す。こうして 1 サイクルが完了する。

射出圧縮成形方法を利用した第 2 の製造方法は、前述したように、成形物に残る残留応力を小さくすることができるので、成形後に成形物が変形しにくいといった作用効果を有しており、型内被覆成形体は、成形後わずかにでも変形すると、表面外観に大きな悪影響を与えることから、好ましい実施形態である。

最後に、本発明に係る金型内被覆成形体の第 3 の製造方法について図 1 を用いて説明する。

#### 金型内被覆成形体の第 3 の製造方法 (射出プレス成形方法を

#### 15 利用した金型内被覆成形方法)

型締め制御部 33 から発信される制御信号と、型締め用サーボバルブ 15 によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部 32 に設定された型閉じ速度パターンに従って、型締めシリンダ 13 により、可動金型 52 を型開き限位置から前進させ、固定金型 51 との間が所定の間隔になる位置で止める。このとき、可動金型 52 と固定金型 51 は、前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) 中のポリプロピレン樹脂 (i) の融点以下で、被覆剤が注入された後、被覆剤が金型内で硬化するように適当な温度に保たれている。なお、ここで説明する金型装置 50 は、割面

をシェアエッジ構造とすることによって、樹脂充填時および被覆剤注入時に、金型をわずかに開いても割面から塗料が漏れ出さない構造とした。

この型締め装置 10 動作中の所定の動作タイミングにおいて、射出制御部から発信される制御信号により、射出用サーボバルブ 27 の開度を制御しながら射出シリンダ 24 によりスクリュー 21 を前進させると、スクリュー 21 の前方に貯えられている溶融樹脂（前記樹脂組成物（A））は、ノズル 26 を経由して金型キャビティ 53 内に射出される。なお、型締め装置 10 の動作と射出装置 20 の動作が連動するように、成形装置制御部 31 によって相互の動作タイミング信号を授受するようになっている。

10 射出プレス成形方法を利用した第 3 の製造方法においては、固定金型 51 と可動金型 52 が型締め力をかけられておらず、所定の間隔を保っている状態で溶融樹脂が射出される。そして、金型キャビティ内に溶融樹脂が射出されている間、または溶融樹脂が射出完了した後で、型締め制御部 33 から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ 15 によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部 32 に設定された型締め力の成形条件データ信号（型締め力の変化パターン）に従って、型締めシリンダ 13 により可動金型 52 を更に前進させて所定の型締め力に上げる。

射出プレス成形方法を使う利点としては、金型が所定量開いている状態で溶融樹脂を射出するため、樹脂の流動圧力が大きく低下し、成形物に残る残留応力が通常の射出成形よりも非常に少ない。そして、射出中または射出完了後に所定の型締め力を与えることで、成形物末端に発生する樹脂圧力は通常の射出成形よりも高くすることができる。これらのことから、成形物の肉厚は通常の射出成形の場合よりも均一にできる。所定の型締め

力をかけられた後は、型締め力を保った状態で溶融樹脂を固化させる。

金型内の樹脂がある程度固化し、その表面が被覆剤である前記塗料組成物（B）の注入圧力に耐えられようになると、次に型締めシリンダ 1 3 により可動金型 5 2 を後退させ、型締め制御部 3 3 から発信される制御信号  
5 と型締め用サーボバルブ 1 5 により、フィードバック制御しながら型締め条件設定部 3 2 に設定された型開量を与えて、樹脂成形物の表面と金型キャビティ 5 3 面との間に隙間を設けた後、型締め条件設定部 3 2 に設定された被覆剤注入機 5 5 の注入量、注入速度、注入タイミング、注入圧力に従って、注入機制御部 3 5 から発信される制御信号により被覆剤注入機 5  
10 5 を駆動して、塗料組成物（B）を金型キャビティ 5 3 内に注入する。

続いて、型締め制御部 3 3 から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ 1 5 によりフィードバック制御しながら、型締めシリンダ 1 3 によって可動金型 5 2 を再度前進させ、型締め条件設定部 3 2 に設定された型締め力の成形条件データ通りの型締め力を発生させる。こうして、注入され  
15 た塗料組成物（B）を樹脂成形物の全表面に行き渡らせると共に、被覆膜の外観および密着強度にとって最適な圧力条件を与えることが可能となる。

そして、金型温度が塗料組成物（B）の硬化の進行する温度に保たれているため、塗料組成物（B）は設定された型締め力で保持されている状態で硬化する。このとき、塗料組成物（B）は金型表面に押し付けられた状態のままで硬化するため、塗料組成物（B）の塗膜表面には金型の表面状態が正確に転写されることになる。  
20

その後、型締め制御部 3 3 から発信される制御信号と型締め用サーボバルブ 1 5 によりフィードバック制御を行ないながら、型締め条件設定部 3

2 に設定された動作タイミングと型開き速度パターンに従って、型締めシリンドラ 1 3 により可動金型 5 2 を所定の型開き位置まで後退させ、塗料組成物 (B) で被覆された成形体を金型装置 5 0 から取り出す。こうして 1 サイクルが完了する。

- 5 射出プレス成形方法を利用した第 3 の製造方法は、前述したように、成形物に残る残留応力を小さくすることができるとともに、成形物の肉厚を通常の射出成形より均一に成形することができるといった優れた作用効果を有している。

したがって、第 3 の製造方法で製造された型内被覆成形体は、変形が少  
10 なく、被覆厚みも従来より均一になるといった点で、良好な型内被覆成形体になる。

## 発明の効果

本発明によれば、ポリプロピレン系樹脂組成物の成形物表面に金型内被  
15 覆用塗料組成物が密着力の良好な状態で一体的に形成された金型内被覆成形体およびその金型内被覆成形体の製造方法を提供することができる。

本発明の成形体は、バンパー、モール、ドアトリム、インストルメントパネル、トリム、コンソールボックス等の車用内外装部品、家電製品の内外装部品、住宅建材の内外装部材などに用いることができる。

20

## 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例、比較例で用いたポリプロピレン系樹脂組成物は、下記の各成分を表 1 に示した割合で混合し、シリンダー温度を 200℃に設定した二軸押出機にて熔融混合した後、アンダーウォーターカットによりペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を得た。得られた組成物の水酸基価

5 およびゴム成分含有量を表 1 に示す。

なお、表 1 中のポリプロピレン系樹脂組成物 (P-1) ~ (P-8) は、本発明における水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) であるが、ポリプロピレン系樹脂組成物 (Q-1) ~ (Q-3) は、本発明で用いられる樹脂組成物 (A) ではない。

10 <表 1 に示した成分>

(1): プロピレンブロックコポリマー [MFR (ASTM D 1238, 230℃、荷重 2.16kg) = 23 g / 10 分、エチレン・プロピレン共重合物含有量 = 11 質量%、エチレン・プロピレン共重合物のエチレン含量 = 46 モル%]

15 (2): 熔融変性法にてプロピレンホモポリマーをヒドロキシメチルメタクリレートにて変性を行なって得られた、メルトフローレート (MFR ; ASTM D 1238, 230℃、荷重 2.16kg) が 100 g / 10 分、水酸基価が 15 (KOH mg / g) である水酸基含有プロピレンホモポリマー

20 (3): 水酸基含有ゴム [商標名 ポリテール H、三菱化学 (株) 製、水酸基価 = 45 (KOH mg / g)]

(4): 水酸基含有低分子量ポリプロピレン [商標名 ユーメックス 1210、三洋化成工業 (株) 製、水酸基価 = 54 (KOH mg /



g)]

(5): エチレン・1-ブテン共重合体 [ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100°C)  
= 16、エチレン濃度=82モル%]

5 (6): 直鎖状低密度ポリエチレン[商品名 エボリュー SPO540、  
三井住友ポリオレフィン(株)製、MFR (ASTMD 1238, 190°C、  
荷重 2.16kg) = 4.0 g / 10分、密度=0.905 g / cm<sup>3</sup>]

(7): タルク (平均粒径=2  $\mu$ m)

(8): フェノール系耐熱安定剤[商標名 イルガノックス(Irganox)1010、  
チバスペシャリティーケミカル社製]

10 (9): リン系耐熱安定剤 [商標名 イルガフオス (Irgafos 168)、チバス  
ペシャリティーケミカル社製]

表 1

ポリプロピ レン系樹脂 組成物	① 質量%	② 質量%	③ 質量%	④ 質量%	⑤ 質量%	⑥ 質量%	⑦ 質量%	⑧ phr	⑨ phr	水酸基価 KOHmg/ g	ゴム成分含有量 (*) 質量%
P-1	50	33	0	0	17	0	10	0.05	0.05	5.0	22.5
P-2	45	38	0	0	17	0	20	0.05	0.05	5.7	22.0
P-3	40	33	0	0	27	0	10	0.05	0.05	5.0	31.4
P-4	35	38	0	0	27	0	20	0.05	0.05	5.7	30.9
P-5	68	0	10	0	22	0	10	0.05	0.05	4.5	39.5
P-6	63	0	0	10	27	0	10	0.05	0.05	5.4	33.9
P-7	37	33	0	0	20	10	10	0.05	0.05	5.0	24.1
P-8	16	33	0	0	21	30	10	0.05	0.05	5.0	22.8
Q-1	100	0	0	0	0	0	10	0.05	0.05	0.0	11.0
Q-2	83	0	0	0	17	0	10	0.05	0.05	0.0	26.1
Q-3	67	33	0	0	0	0	10	0.05	0.05	5.0	7.4

\* : ゴム成分含有量とは、組成物からタルク、フェノール系耐熱安定剤、リン系耐熱安定剤を除いた樹脂組成物の合計量を  
100質量%としたときの、添加したエチレン・1-ブテン共重合体の量と、この樹脂組成物から、エチレン・1-ブテン  
共重合体を除いた成分の23℃でのn-デカン可溶分量との合計量である。

\* : 水酸基価とは、組成物からタルク、フェノール系耐熱安定剤、リン系耐熱安定剤を除いた樹脂組成物（熱可塑性成分）  
の合計量における水酸基価である。

また、実施例、比較例で用いた金型内被覆用塗料組成物については、有機過酸化物およびポリイソシアネート化合物を除いた下記の各成分を表 2 に示した割合で、3 本ロールミルにて練合分散し、塗料主剤を得た。次いで、この塗料主剤に下記の有機過酸化物およびポリイソシアネート化合物  
5 を表 2 に示す割合で加え、十分混合し、金型内被覆用塗料組成物を調製した。

なお、表 2 中の塗料組成物 (A-1) ~ (A-8) は、本発明における金型内被覆用塗料組成物 (B) であるが、塗料組成物 (B-1) ~ (B-8) は、本発明で用いられる塗料組成物 (B) ではない。

10 <表 2 に示した成分>

(1) (メタ) アクリレート基を有するオリゴマー

1) UAC-1

ポリカプロラクトンジオール (分子量 500) 1000 質量部、イソホロンジイソシアネート 840 質量部、ヒドロキノンモノメチルエーテル 1.0 質量部およびジブチル錫ラウレート 1.8 質量部を反応器に入れ、75℃  
15 で 3 時間攪拌しながら反応させ、次いで、ヒドロキシエチルアクリレート 228 質量部、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.5 質量部を加え、75℃で 4 時間反応させて、2 個のアクリレート基を有する重量平均分子量 (Mw) 3000 のウレタンアクリレートオリゴマー (UAC-1) を調  
20 製した。

2) Ebecryl EB350 (商標名)

2 個のアクリレート基を有するシリコンジアクリレートオリゴマー (ダイセル・ユーシービー社製)

(2) エチレン性不飽和モノマー

1) 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート

2) ポリプロピレングリコールジアクリレート

(3) (メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィン

5 1) PP-1

スーパークロン 223M (商標名; 日本製紙社製) の脱溶剤したもの (塩素含有率 5 質量%)

2) PP-2

10 スーパークロン 224H (商標名; 日本製紙社製) の脱溶剤したもの (塩素含有率 12.8 質量%)

3) PP-3

ハードレン KH-4021 (商標名; 東洋化成社製) の脱溶剤したもの (塩素含有率 17 質量%)

(4) 有機過酸化物

15 1) ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート

2) t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

(5) ポリイソシアネート化合物

1) 2-イソシアナートエチル-2,6-ジイソシアナート カプロエート

2) トリス (6-イソシアナートヘキシル) イソシアヌレート

20 (6) 着色顔料

シンカシャレッド Y RT-759-D (商標名);

キナクリドン系有機顔料、チバガイギー社製

(7) 離型剤

1) ステアリン酸亜鉛

2) ZELEC-NE (商標名)

中和性リン酸塩アルコール (デュポン社製)

(8) 硬化促進剤

5      8%コバルトオクトエート

10

15

20



表 2 (続き)

塗料組成物	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
組 成 [質量部]								
UAC-1	50.0	4.5	80.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Ebecryl EB350	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	30.0	60.0	0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
ポリプロピレングリコールジアクリレート	20.0	35.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
PP-1	3.0	18.0	18.0	40.0	18.0	18.0	18.0	18.0
ビス(4-tertブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	0.3	10.0
2-イソシアナートエチル-2,6-ジイソシアナート カプロエート	7.0	7.0	7.0	7.0	0	25.0	7.0	7.0
シンカシャレッド Y RT-759-D (着色剤)	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
ステアリン酸亜鉛 (離型剤)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ZEL EC-NE (離型剤))	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
8%コバルトオクトエート (硬化促進剤)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ビヒクル成分を構成するオリゴマー量 [質量部]	50.5	5.0	80.5	50.5	50.5	50.5	50.5	50.5
ビヒクル成分を構成するエチレン性不飽和モノマー量 [質量部]	50.0	95.0	20.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
(メタ)アクリル変性塩素化ポリオレフィン量 [質量部]	3.0	18.0	18.0	40.0	18.0	18.0	18.0	18.0
有機過酸化物量 [質量部]	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	0.3	10.0
ポリイソシアネート化合物量 [質量部]	7.0	7.0	7.0	7.0	0	25.0	7.0	7.0
ビヒクル成分100質量部に対する各成分の量 [質量部]								
(メタ)アクリル変性塩素化ポリオレフィン	3.0	18.0	17.9	39.8	17.9	17.9	17.9	17.9
有機過酸化物	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	0.3	10.0
ポリイソシアネート化合物	7.0	7.0	7.0	7.0	0	24.9	7.0	7.0

(実施例 1 ～ 2 2 および比較例 1 ～ 1 1)

被覆剤（塗料）注入装置が付属した型締め能力が 3 5 0 t f の型内被覆成形用トグル式射出成形機に、箱状の金型被覆成形用金型（投影面積約 4 0 0 c m<sup>2</sup>）を取り付けた。そして、2 0 0 t f の型締め力をかけて金型  
5 を締め、この状態で金型キャビティに、1 8 0 °C に加熱したポリプロピレン系樹脂組成物を 1 0 0 c c / s e c の射出率で充填し、4 0 M P a の保圧を 5 秒間かけた。このときの金型温度は、加圧水型金型温度調節機の循環水により塗料硬化の起こる 1 0 0 °C としていた。キャビティに充填したポリプロピレン系樹脂組成物は型締め力をかけた状態で 9 0 秒間金型の中  
10 で冷却し、表面が被覆剤の流動に耐えうる程度まで固化させた。

次いで、この金型を 0 . 2 m m 開き、金型に付けられた塗料注入機から塗料組成物を 1 5 M P a の圧力で成形物表面と金型キャビティ面との間に充填し、再度金型を閉じ、1 0 t f の型締め力をかけた状態で 1 2 0 秒間保持し、塗料組成物を硬化させた後、金型を開いて成形体を取り出した。

15 取り出した成形体表面に被覆されている塗膜の硬化状態、気泡の巻き込み、コート不良等の有無を目視にて観察し、塗膜の状態を評価した。その結果を表 3 に示す。

また、成形直後の成形体について、塗膜フクレ、塗膜剥がれの発生状況、塗膜の表面光沢等を目視にて観察し、成形直後の成形体外観を評価した。

20 その結果を表 3 に示す

さらに、塗膜の付着性（密着性）（1）、（2）を下記の方法に従って評価した。その結果を表 3 に示す。

（1） 初期の塗膜付着性



J I S K 5 6 0 0 の第 5 部：塗膜の機械的性質、第 6 節：付着性（クロスカット法）に従って初期の塗膜付着性試験を実施した。塗膜の付着性は、J I S K 5 6 0 0 に記載の試験結果の分類に基づき、下記の 0 ～ 5 の 6 段階で評価した。

5 < 6 段階評価 >

0 …… カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にも剥がれがない。

1 …… カットの交差点における塗膜の小さな剥がれ。

クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に 5 % を上回ることではない。

10 2 …… 塗膜がカットの縁に沿って、および／または交差点において剥がれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に 5 % を超えるが 1 5 % を上回ることではない。

15 3 …… 塗膜がカットに縁に沿って、部分的または全面的に大剥がれを生じており、および／または目のいろいろな部分が、部分的または全面的に剥がれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に 1 5 % を超えるが 3 5 % を上回ることではない。

20 4 …… 塗膜がカットの縁に沿って、部分的または全面的に大剥がれを生じており、および／または数か所の目が部分的または全面的に剥がれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に 3 5 % を上回ることではない。

5 …… 分類 4 でも分類できない剥がれの程度。

(2) 耐水テスト後の塗膜付着性

J I S K 5 6 0 0 の第 6 部：塗膜の化学的性質、第 2 節：耐液体性

(水浸せき法)に従って、試験片を $40 \pm 1^\circ\text{C}$ の温水中に240時間浸せきした。規定の試験期間終了後、試験片を取り出し、室温で24時間置き、JIS K 5600の方法に記載の試験結果の分類に従い、塗膜の付着性を上記の0～5の6段階で評価した。

5

(実施例23～24)

被覆剤(塗料)注入装置が付属した型締め能力350 t fの型内被覆成形用トグル式射出成形機に、箱状の金型被覆成形用金型(投影面積 $400\text{ cm}^2$ )を取り付けた。そして、一次型締め力として100 t fの型締め力をかけて締め、この状態で金型キャビティに $180^\circ\text{C}$ に加熱したポリプロピレン系樹脂組成物を射出する。なお、前記樹脂組成物の射出充填時に、一次型締め力は樹脂組成物の充填圧力に負けて、金型の割面がわずかに開く状態となる。射出完了すると同時に型締め力を二次型締め力として200 t fまで上昇させた。二次型締め力をかけた時点での金型中央部の型内圧は $40\text{ MPa}$ であった。また、このときの金型温度は、加圧水型金型温度調節機の循環水により塗料の硬化が起こる $100^\circ\text{C}$ としていた。

15

キャビティに充填したポリプロピレン系樹脂組成物は、二次型締め力をかけた状態で90秒間金型の中で冷却し、表面が被覆剤の流動に耐えうる程度まで固化させた。

20

次いで、この金型を0.2 mm開き、金型に付けられた塗料注入機から塗料組成物を $15\text{ MPa}$ の圧力で成形体表面と金型キャビティ面との間に充填し、再度金型を閉じ、10 t fの型締め力をかけた状態で120秒間保持し、塗料組成物を硬化させた後、金型を開いて成形体を取り出した。

以下、取り出した成形体について、実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表 3 に示す。

(実施例 25 ～ 26)

5 被覆剤（塗料）注入装置が付属した型締め能力 350 t f の型内被覆成形用トグル式射出成形機に、箱状の金型被覆成形用金型（投影面積約 400 cm<sup>2</sup>）を取り付けた。そして、初期型開き量として 5 mm 金型を開いた状態で金型キャビティに 180℃ に加熱したポリプロピレン系樹脂組成物を射出し、射出完了すると同時に金型を閉じ、さらに型締め力を 200  
10 t f まで上昇させた。射出完了から型締め力を 200 t f まで上げるのに要した時間は約 1 秒間であった。型締め力をかけた時点での金型中央部の型内圧は 60 MPa であった。また、このときの金型温度は、加圧水型金型温度調節機の循環水により塗料の硬化が起こる 100℃ としていた。

キャビティに充填したポリプロピレン系樹脂組成物は、型締め力をかけた  
15 た状態で 90 秒間金型の中で冷却し、表面が被覆剤の流動に耐えうる程度まで固化させた。

次いで、この金型を 0.3 mm 開き、金型に付けられた塗料注入機から塗料組成物を 10 MPa の圧力で成形体表面と金型キャビティ面との間に充填し、再度金型を閉じ、10 t f の型締め力をかけた状態で 120 秒間  
20 保持し、塗料組成物を硬化させた後、金型を開いて成形体を取り出した。

以下、取り出した成形体について、実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表 3 に示す。

表 3

	ポリプロピレン 系樹脂組成物	塗料 組成物	塗膜状態	成形直後の成形体外観			塗膜付着性	
				塗膜フクレ	塗膜剥がれ	光沢	初期	耐水テスト後
実施例 1	P-3	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 2	P-3	A-2	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 3	P-3	A-3	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 4	P-3	A-4	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 5	P-3	A-5	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 6	P-3	A-6	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 7	P-3	A-7	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 8	P-3	A-8	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 9	P-4	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 10	P-4	A-2	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 11	P-4	A-3	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 12	P-4	A-4	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 13	P-4	A-5	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 14	P-4	A-6	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 15	P-4	A-7	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 16	P-4	A-8	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 17	P-1	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 18	P-2	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 19	P-5	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 20	P-6	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 21	P-7	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 22	P-8	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0

表 3 (続き)

	ポリプロピレン 系樹脂組成物	塗料 組成物	塗膜状態	成形直後の成形体外観			塗膜付着性	
				塗膜フクレ	塗膜剥がれ	光 沢	初 期	耐水テスト後
実施例 2 3	P-3	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 2 4	P-4	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 2 5	P-3	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
実施例 2 6	P-4	A-1	良好	無し	無し	良好	0	0
比較例 1	Q-1	A-1	密着不良	発生	有り	良好	5	5
比較例 2	Q-2	A-1	密着不良	発生	有り	良好	5	5
比較例 3	Q-3	A-1	密着不良	発生	有り	良好	3	4
比較例 4	P-3	B-1	密着不良	発生	有り	良好	4	4
比較例 5	P-3	B-2	気泡巻き込み	発生	有り	良好	2	2
比較例 6	P-3	B-3	全面コートせず	無し	有り	良好	2	3
比較例 7	P-3	B-4	全面コートせず	無し	有り	良好	1	2
比較例 8	P-3	B-5	密着不良	発生	有り	良好	3	4
比較例 9	P-3	B-6	光沢不良	無し	有り	不良	0	1
比較例 1 0	P-3	B-7	硬化不良	発生	有り	良好	5	5
比較例 1 1	P-3	B-8	全面コートせず	無し	有り	良好	2	3

## 請求の範囲

1. 水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) からなる成形物の表面が、金型内被覆用塗料組成物 (B) で被覆された成形体であって、

- 5     該水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) を構成するポリプロピレン樹脂 (i) と、添加ゴム (ii) と、任意に添加される該ポリプロピレン樹脂 (i) および該添加ゴム (ii) 以外的高分子化合物 (iii) との総水酸基価が 1 ~ 40 (KOH mg/g) であり、

- 10     該水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) におけるゴム成分含有量 (添加ゴム (ii) 量と、ポリプロピレン樹脂 (i) 成分および任意に添加される前記高分子化合物 (iii) の 23℃ n-デカン可溶分量との合計量) が、ゴム成分とゴム成分以外の樹脂成分との合計含有量を 100 質量%とした場合に、15 ~ 80 質量%であり、

   該金型内被覆用塗料組成物 (B) が、

- 15     少なくとも2個の(メタ)アクリレート基を有するオリゴマー 10 ~ 70 質量%と、該オリゴマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 90 ~ 30 質量%とからなるビヒクル成分 (a) 100 質量部に対して、

   塩素含有率が 2 ~ 40 質量%である(メタ)アクリル変性塩素化ポリオレフィン (b) 5 ~ 35 質量部、

- 20     有機過酸化物重合開始剤 (c) 0.5 ~ 5 質量部、および

   ポリイソシアネート化合物 (d) 2 ~ 20 質量部

を含有していることを特徴とする金型内被覆成形体。

2. 前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) が、

ポリプロピレン樹脂 (i) としてプロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリプロピレン20～95質量%と、

5 添加ゴム (ii) 5～80質量% (ポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) の合計は100質量%である) と

からなり、前記ポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) の少なくとも1種が水酸基を有し、水酸基価が1～40 (KOH mg/g) の範囲内にある樹脂組成物であることを特徴とする請求項1に記載の金型内被覆成形体。

10 3. 前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) が、

ポリプロピレン樹脂 (i) としてプロピレンホモポリマー、プロピレンブロックコポリマーおよびプロピレンランダムコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリプロピレン20～95質量%と、

15 添加ゴム (ii) 5～80質量% (ポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) の合計は100質量%である) と、

前記ポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) の合計100質量%に対してポリプロピレン樹脂 (i) および添加ゴム (ii) 以外的高分子化合物 (iii) 1～60質量%と

20 からなり、前記ポリプロピレン樹脂 (i)、添加ゴム (ii) および高分子化合物 (iii) の少なくとも1種が水酸基を有し、水酸基価が1～40 (KOH mg/g) の範囲内にある樹脂組成物であることを特徴とする請求項1に記載の金型内被覆成形体。

4. 前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) が、水酸基含有ポ

リプロピレンを含有しているポリプロピレン系樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 に記載の金型内被覆成形体。

5. 前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) 中の添加ゴム (ii) がエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~

5 4 のいずれかに記載の金型内被覆成形体。

6. 前記水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) が無機充填材を含有していることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金型内被覆成形体。

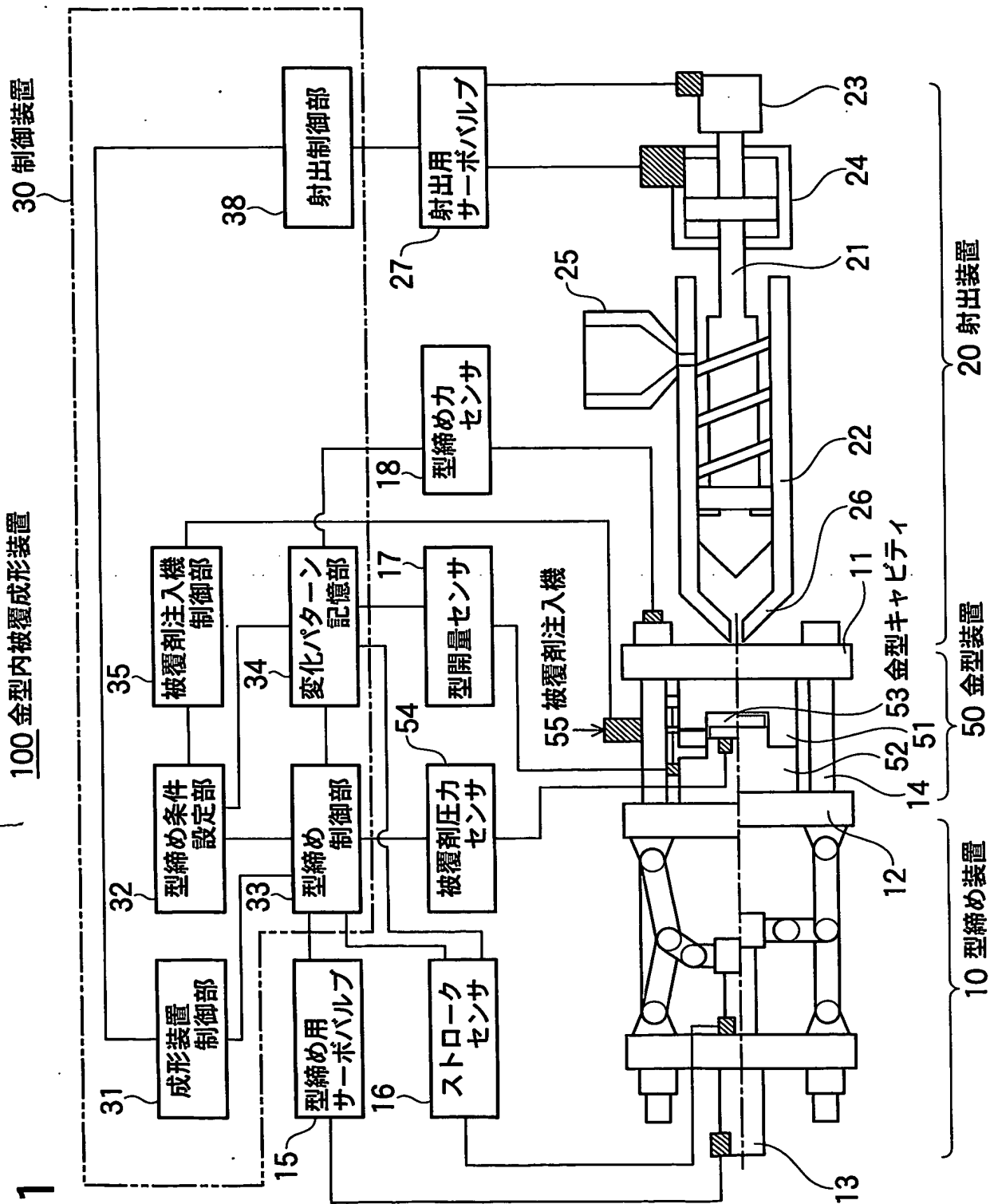
7. 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) 中のポリプロピレン系樹脂成分の融点以下で、請求項 1 に記載の金型内被覆用塗料組成物 (B) が硬化する温度以上に金型温度を保持した固定金型と移動金型とからなる金型を所定の型締め圧にて保持した状態で、金型キャビティ内に該樹脂組成物 (A) の熔融物を射出し、所定時間保圧をかけて該熔融物を該塗料組成物 (B) の流動圧力に耐えうる程度に  
10 冷却固化させた後、金型をわずかに開いて、得られた成形物と金型キャビティ面との間に空間を形成させ、該空間内に該塗料組成物 (B) を注入し、再度型締め圧を上げて型締めを行なった状態で保持し、該塗料組成物 (B) が硬化した後に成形体を取り出すことを特徴とする金型内被覆成形体の製造方法。

20 8. 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物 (A) 中のポリプロピレン系樹脂成分の融点以下で、請求項 1 に記載の金型内被覆用塗料組成物 (B) が硬化する温度以上に金型温度を保持した固定金型と移動金型とからなる金型を所定の一次型締め圧にて保持した



- 状態で、金型キャビティ内に該樹脂組成物（A）の溶融物を射出し、射出中または射出完了後に型締め力を二次型締め力まで上げ、所定時間保持して該溶融物を該塗料組成物（B）の流動圧力に耐えうる程度に冷却固化させた後、金型をわずかに開いて、得られた成形物と金型キャビティ面との間に空間を形成させ、該空間内に該塗料組成物（B）を注入し、再度型締め圧を上げて型締めを行なった状態で保持し、該塗料組成物（B）が硬化した後に成形体を取り出すことを特徴とする金型内被覆成形体の製造方法。
9. 請求項 1～6 のいずれかに記載の水酸基含有ポリプロピレン系樹脂組成物（A）中のポリプロピレン系樹脂成分の融点以下で、請求項 1 に記載の金型内被覆用塗料組成物（B）が硬化する温度以上に金型温度を保持した固定金型と移動金型とからなる金型を所定量開いた状態で、金型キャビティ内に該樹脂組成物（A）の溶融物を射出し、射出中または射出完了後に型締め力を所定型締め力まで上げ、所定時間保持して該溶融物を該塗料組成物（B）の流動圧力に耐えうる程度に冷却固化させた後、次いで金型をわずかに開いて、得られた成形物と金型キャビティ面との間に空間を形成させ、該空間内に該塗料組成物（B）を注入し、再度型締め圧を上げて型締めを行なった状態で保持し、該塗料組成物（B）が硬化した後に成形体を取り出すことを特徴とする金型内被覆成形体の製造方法。

図1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10568

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B29C45/16, C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B29C33/00-33/76, B29C39/00-45/84, B29C70/00-70/88,  
C08J5/00-7/18, C09D1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>A</u>	JP 6-107750 A (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.), 19 April, 1994 (19.04.94), (Family: none)	<u>1-9</u>
<u>A</u>	JP 8-34860 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), (Family: none)	<u>1-9</u>
<u>A</u>	EP 733668 A2 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.), 25 September, 1996 (25.09.96), & JP 8-258080 A & JP 3404546 B2 & US 5736090 A	<u>1-9</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 November, 2003 (13.11.03)

Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10568

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>A</u>	EP 934808 A2 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.), 11 August, 1999 (11.08.99), & DE 69902701 E & EP 934808 B1 & JP 11-277577 A & JP 2000-141407 A & JP 2000-334800 A & US 6180043 B1	<u>1-9</u>
<u>A</u>	EP 1207031 A1 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.), 22 May, 2002 (22.05.02), & JP 2001-38737 A & JP 2001-38770 A & JP 2001-38783 A & JP 2001-96573 A & JP 2001-138334 A & KR 2002026948 A & TW 482716 A & WO 01/07230 A1	<u>1-9</u>
<u>A</u>	US 4515710 A1 (GENCORP INC.), 07 May, 1985 (07.05.85), & CA 1219693 A & DE 3441073 A & FR 2562551 A & GB 2156835 A & GB 2156835 B & IT 1177332 B & JP 60-212467 A & JP 1-39690 B2 & SE 8405324 A & SE 456503 B	<u>1-9</u>
<u>A</u>	JP 2001-170964 A (Ube Industries, Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), (Family: none)	<u>1-9</u>
<u>A</u>	JP 2002-225075 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), (Family: none)	<u>1-9</u>
<u>P, A</u>	JP 2003-138165 A (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.), 14 May, 2003 (14.05.03), (Family: none)	<u>1-9</u>

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C 45/16, C08J 7/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C 33/00 - 33/76, B29C 39/00 - 45/84,  
B29C 70/00 - 70/88, C08J 5/00 - 7/18,  
C09D 1/00 - 201/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>A</u>	JP 6-107750 A (大日本塗料株式会社) 1994. 04. 19 (ファミリーなし)	<u>1-9</u>
<u>A</u>	JP 8-34860 A (旭化成工業株式会社) 1996. 02. 06 (ファミリーなし)	<u>1-9</u>
<u>A</u>	EP 733668 A2 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 1996. 09. 25 & JP 8-258080 A & JP 3404546 B2 & US 5736090 A	<u>1-9</u>

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

斎藤 克也

4F

9344

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>A</u>	EP 934808 A2 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 1999. 08. 11 &DE 69902701 E &EP 934808 B1 &JP 11-277577 A &JP 2000-141407 A &JP 2000-334800 A &US 6180043 B1	<u>1-9</u>
<u>A</u>	EP 1207031 A1 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 2002. 05. 22 &JP 2001-38737 A &JP 2001-38770 A &JP 2001-38783 A &JP 2001-96573 A &JP 2001-138334 A &KR 2002026948 A &TW 482716 A &WO 01/07230 A1	<u>1-9</u>
<u>A</u>	US 4515710 A1 (GENCORP INC.) 1985. 05. 07 &CA 1219693 A &DE 3441073 A &FR 2562551 A &GB 2156835 A &GB 2156835 B &IT 1177332 B &JP 60-212467 A &JP 1-39690 B2 &SE 8405324 A &SE 456503 B	<u>1-9</u>
<u>A</u>	JP 2001-170964 A (宇部興産株式会社) 2001. 06. 26 (ファミリーなし)	<u>1-9</u>
<u>A</u>	JP 2002-225075 A (株式会社グランドポリマー) 2002. 08. 14 (ファミリーなし)	<u>1-9</u>
<u>PA</u>	JP 2003-138165 A (大日本塗料株式会社) 2003. 05. 14 (ファミリーなし)	<u>1-9</u>